

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/073278 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 77/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000871

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Januar 2005 (28.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102004004615.8 29. Januar 2004 (29.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH** [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ENDRES, Klaus** [DE/DE]; Emilienstrasse 26, 66424 Homburg (DE). **SCHMIDT, Helmut** [DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE). **REINHARD, Bernd** [DE/DE]; Provinzialstrasse 70, 66663 Merzig-Brottdorf (DE).

(74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONSOLIDATION AGENTS AND THE USE THEREOF FOR CONSOLIDATING MOULDED BODIES AND GEOLOGICAL FORMATIONS CONSISTING OF POROUS OR PARTICULATE MATERIALS

(54) Bezeichnung: KONSOLIDIERUNGSMITTEL UND DESSEN VERWENDUNG ZUR KONSOLIDIERUNG VON FORMKÖRPERN UND GEOLOGISCHEN FORMATIONEN AUS PORÖSEN ODER PARTIKULÄREN MATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to consolidation agents for moulded bodies and geological formations consisting of porous or particulate materials, said agents containing a hydrolysate or a pre-condensate of (a) at least one organosilane of general formula (I)  $R_nSiX_{4-n}$  (I) wherein the radicals R are the same or different and represent hydrolytically non-separable groups, the radicals X are the same or different and represent hydrolytically separable groups or hydroxy groups, and n represents 1, 2 or 3; and optionally (b) at least one hydrolysable silane of general formula (II)  $SiX_4$  (II) wherein the radicals X have the above-mentioned designation.

(57) Zusammenfassung: Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von (a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)  $R_nSiX_{4-n}$  (I) worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat; und gegebenenfalls (b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)  $SiX_4$  (II) worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben.



WO 2005/073278 A2

## KONSOLIDIERUNGSMITTEL UND DESSEN VERWENDUNG ZUR KONSOLIDIERUNG VON FORMKÖRPERN UND GEOLOGISCHEN FORMATIONEN AUS PORÖSEN ODER PARTIKULÄREN MATERIALIEN

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Konsolidieren von Formkörpern und geologischen Formationen aus porösen oder partikulären Materialien.

Die Herstellung von Kompositwerkstoffen aus partikulären Systemen mit geeigneten Bindemitteln ist insbesondere dann schwierig, wenn die Kompositwerkstoffe im Vergleich zur bindemittelfreien Schüttung nicht nennenswert an Porosität einbüßen sollen. So lassen sich z. B. mit organischen Polymerbindemitteln poröse Komposite herstellen, jedoch zeigt sich, dass es kaum möglich ist, die ursprüngliche Porosität aufrecht zu erhalten. Bei reduziertem Bindemiteleinsatz gelingt es zwar poröse Systeme herzustellen, aufgrund der Eigenschaft der organischen Polymere in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln aufzuquellen oder in Lösung zu gehen, sind solche Komposite jedoch für viele Anwendungen, insbesondere bei höheren Temperaturen und in Umgebung organischer Flüssigkeiten, nicht geeignet.

Die Verwendung von rein anorganischen Bindemitteln, die z. B. über den Sol-Gel Prozess zugänglich sind, führt zwar zu einer Bindung, bei der im Formkörper eine entsprechende Porosität aufrecht erhalten wird, jedoch ist das gebundene System sehr spröde, brüchig und gegenüber mechanischen Belastungen wie Scherbelastungen oder starken Druckbelastungen nicht ausreichend widerstandsfähig.

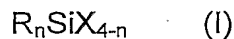
Ein Spezialgebiet der Konsolidierung von partikulären Materialien ist die Erdölförderung, bei der Bohrlöcher oft in nicht-konsolidierte geologische Formationen vorgetrieben werden. Insbesondere bei der Off-shore-Förderung handelt es sich hierbei um sandhaltige geologische Formationen, die konsolidiert werden müssen, um ein Eindringen von Sand und anderer Gesteinspartikel in das Bohrloch mit damit verbundener Beschädigung der Förderanlagen und Verunreinigung des geförderten Erdöls zu vermeiden. Zur Konsolidierung von derartigen Sandlagerstätten wird herkömmlich ein dreistufiges Verfahren angewandt. Zunächst wird über eine Sonde ein Kunstharzbindemittel injiziert, worauf man dieses durch Injektion eines Aktivierungssystem abbindet. In einem dritten Schritt wird ein System zum Steuern

der Permeabilität und zum Verdrängen von überschüssigem Harzbindemittel eingespritzt.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, z. B. sandhaltige geologische Formationen, bereitzustellen, das eine gute Bindefestigkeit bei ausreichender Flexibilität und nicht wesentlich reduzierter Porosität ergibt und seine Bindeeigenschaften auch bei verunreinigten partikulären Materialien, insbesondere auch bei nicht entfetteten oder ölhaltigen Partikeln bewahrt.

Gegenstand der Erfindung ist Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von

(a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, hat; und gegebenenfalls

(b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben.

Geeignete Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen X sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br oder I, insbesondere Cl oder Br), Alkoxy (z.B. C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-, i-, sek.- oder tert.-Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Alkaryloxy, z.B. Benzoyloxy, Acyloxy (z.B. C<sub>1-6</sub>-Acyloxy, vorzugsweise C<sub>1-4</sub>-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. C<sub>2-7</sub>-Alkylcarbonyl wie Acetyl). Ebenfalls geeignet sind NH<sub>2</sub>,

mit Alkyl, Aryl und/oder Aralkyl mono- oder disubstituiertes Amino, wobei Beispiele für die Alkyl-, Aryl und/oder Aralkylreste die nachstehend für R angegebenen sind, Amido wie Benzamido oder Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Gruppen X können auch miteinander verbunden sein, z.B. bei Si-Polyolkomplexen mit Glycol, Glycerin oder Brenzcatechin. Die genannten Gruppen können gegebenenfalls Substituenten, wie Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Epoxy, enthalten.

Bevorzugte hydrolytisch abspaltbare Reste X sind Halogen, Alkoxygruppen und Acyloxygruppen. Besonders bevorzugte hydrolytisch abspaltbare Reste sind C<sub>2-4</sub>-Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxy.

Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind z.B. Alkyl (z.B. C<sub>1-20</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl), Alkenyl (z.B. C<sub>2-20</sub>-Alkenyl, insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkenyl, wie Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (z.B. C<sub>2-20</sub>-Alkynyl, insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkynyl, wie Ethinyl oder Propargyl), Aryl (insbesondere C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie Phenyl und Naphthyl) und entsprechende Aralkyl- und Alkarylgruppen, wie Toly und Benzyl, und cyclische C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- und -Alkenylgruppen, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Die Reste R können übliche Substituenten aufweisen, bei denen es sich um funktionelle Gruppen handeln kann, über die nach Bedarf auch eine Vernetzung des Kondensats über organische Gruppen möglich ist. Übliche Substituenten sind z.B. Halogen (z.B. Chlor oder Fluor), Epoxid (z.B. Glycidyl oder Glycidylloxy), Hydroxy, Ether, Ester, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Anilino, Amid, Carboxy, Alkenyl, Alkynyl, Acryl, Acryloxy, Methacryl, Methacryloxy, Mercapto, Cyano, Alkoxy, Isocyanato, Aldehyd, Keto, Alkylcarbonyl, Säureanhydrid und Phosphorsäure. Diese Substituenten sind über zweiwertige Brückengruppen, insbesondere Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die Brückengruppen enthalten z. B. 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die genannten zweiwertigen Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten einwertigen Alkyl-, Alkenyl- oder

Arylresten ab. Natürlich kann der Rest R auch mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R mit funktionellen Gruppen, über die eine Vernetzung möglich ist, sind ein Glycidyl- oder ein Glycidyoxy-(C<sub>1-20</sub>)-alkylen-Rest, wie  $\beta$ -Glycidyoxyethyl,  $\gamma$ -Glycidyoxypropyl,  $\delta$ -Glycidyoxybutyl,  $\varepsilon$ -Glycidioxypentyl,  $\omega$ -Glycidyoxyhexyl, und 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl, ein (Meth)acryloxy-(C<sub>1-6</sub>)-alkylen-Rest, z.B. (Meth)acryloxymethyl, (Meth)acryloxyethyl, (Meth)acryloxypropyl oder (Meth)acryloxybutyl, und ein 3-Iso-cyanatopropylrest. Beispiele für fluorsubstituierte Reste R sind 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyl. Besonders bevorzugte Reste sind  $\gamma$ -Glycidyoxypropyl und (Meth)acryloxypropyl. Hierbei steht (Meth)acryl für Acryl und Methacryl.

Bevorzugte Reste R sind Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Arylreste wie Phenyl.

Beispiele für Organosilane der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der folgenden Formeln, wobei die Alkylsilane und insbesondere Methyltriethoxysilan besonders bevorzugt sind:

$\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OH)}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OOCCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si(OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si(OOCCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2$

Beispiele für hydrolysierbare Silane der allgemeinen Formel (II) sind  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{O}-n\text{- oder } i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$ . Von diesen hydrolysierbaren Silanen ist Tetraethoxysilan besonders bevorzugt.

Die Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Zur Herstellung des Konsolidierungsmittels werden vorzugsweise mindestens 30 Mol-%, bevorzugter mindestens 45 Mol-% und insbesondere mindestens 55 Mol-% Organosilane der Formel (I) mit mindestens einer hydrolytisch nicht abspaltbaren Gruppe verwendet. Der Rest sind hydrolysierbare Verbindungen, insbesondere die hydrolysierbaren Silane der Formel (II), die keine hydrolytisch nicht abspaltbaren Gruppen aufweisen. Für die Berechnung von Mengenverhältnissen werden unter hydrolysierbaren Verbindungen bzw. Silanen allgemein die monomeren Verbindungen verstanden. Wenn wie nachstehend erläutert bereits vorkondensierte Verbindungen (Dimere usw.) als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, ist auf die entsprechenden Monomere umzurechnen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Konsolidierungsmittel unter Verwendung eines Alkylsilans wie Methyltriethoxysilan (MTEOS), eines Arylsilans wie Phenyltriethoxysilan und eines Orthokieselsäureesters wie Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt.

Gegebenenfalls können für die Herstellung des Konsolidierungsmittels auch hydrolysierbare Metallverbindungen von Elementen, die von Si verschieden sind, verwendet werden. Diese können bis zu 50 Mol-% der hydrolysierbaren Silanverbindungen (II) ersetzen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Metallverbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht.

Beispiele für derartige Metallverbindungen sind Verbindungen von glas- oder keramikbildenden Elementen, insbesondere Verbindungen mindestens eines

Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und/oder den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise handelt es sich dabei um hydrolysierbare Verbindungen von Al, B, Sn, Ti, Zr, V oder Zn, insbesondere solche von Al, Ti oder Zr, oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Elemente. Ebenfalls einsetzbar sind z. B. hydrolysierbare Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z.B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems (z.B. Mn, Cr, Fe und Ni). Auch hydrolysierbare Verbindungen der Lanthaniden können verwendet werden.

Bevorzugte Metallverbindungen sind z. B. die Alkoxide von Na, K, Al, Zr und Ti. Geeignete hydrolysierbare Metallverbindungen sind z. B.  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-\text{sek.}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ , sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen, wie z.B.  $\beta$ -Diketon- und (Meth)acrylreste, Natriumethanolat, Kaliumacetat, Borsäure,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

Die Hydrolysate oder Vorkondensate des Konsolidierungsmittels werden aus den Silanen bzw. hydrolysierbaren Verbindungen durch Hydrolyse und Kondensation erhalten. Unter Hydrolysaten oder Vorkondensaten werden dabei insbesondere hydrolysierte bzw. zumindest teilweise kondensierte Verbindungen der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen verstanden. Statt der hydrolysierbaren Monomerverbindungen können auch bereits vorkondensierte Verbindungen eingesetzt werden. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können z.B. geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (z.B. Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Die Hydrolysate oder Vorkondensate werden vorzugsweise durch Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten. Beim Sol-Gel-Verfahren werden die hydrolysierbaren Verbindungen mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von sauren oder basischen Katalyse, hydrolysiert und zumindest teilweise kondensiert. Vorzugsweise erfolgt die

Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren (z.B. Salzsäure, Phosphorsäure oder Ameisensäure) bei einem pH-Wert von vorzugsweise 1 bis 3. Das sich bildende Sol kann durch geeignete Parameter, z.B. Kondensationsgrad, Lösungsmittel oder pH-Wert, auf die für das Konsolidierungsmittel gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Weitere Einzelheiten des Sol-Gel-Verfahrens sind z.B. bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) beschrieben.

Für die Hydrolyse und Kondensation können stöchiometrische Wassermengen, aber auch geringere oder größere Mengen verwendet werden. Vorzugsweise wird eine unterstöchiometrische Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, angewandt. Die zur Hydrolyse und Kondensation der hydrolysierbaren Verbindungen eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. Oft werden besonders gute Ergebnisse mit weniger als 0,5 Mol Wasser, insbesondere 0,35 bis 0,45 Mol Wasser, pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Vor der Anwendung kann das Konsolidierungsmittel durch Zusatz einer weiteren Wassermenge aktiviert werden.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel liegt gewöhnlich partikelfrei als Lösung oder Emulsion vor. Es kann herkömmliche Additive enthalten, z. B. Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, vorzugsweise niedere aliphatische Alkohole ( $C_1$ - $C_8$ -Alkohole), wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol und 1-Butanol, Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, oder Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkoholen, Amide, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Sulfoxide, Sulfone oder Butylglycol und deren Gemische. Bevorzugt werden Wasser und Alkohole verwendet. Es können auch hochsiedende Lösungsmittel eingesetzt werden; z.B. Polyether wie Triethylenglycol, Diethylenglycoldiethylether und Tetraethylenglycoldimethylether. In manchen Fällen



finden auch andere Lösungsmittel Verwendung, z.B. Leichtparaffine (Petrolether, Alkane und Cycloalkane), Aromaten, Heteroaromaten und halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Andere herkömmliche Additive sind z. B. Farbstoffe, Pigmente, Viskositätsregulatoren und Tenside. Für die Herstellung von Emulsionen des Konsolidierungsmittels können die bei Siliconemulsionen üblichen stabilisierenden Emulgatoren wie z. B. Tween® 80 und Brij® 30 herangezogen werden.

Zur Herstellung von konsolidierten Formkörpern kann man entweder das Konsolidierungsmittel mit einem zu konsolidierenden partikulären Material vermengen oder das zu konsolidierende Material mit dem Konsolidierungsmittel beschichten. Die eigentliche Konsolidierung (Härtung) kann z. B. thermisch durch Zufuhr von Wärme erfolgen. Eine andere Art der Härtung ist die Zufuhr von Kondensationskatalysatoren, die eine Vernetzung der anorganisch vernetzbaren SiOH-Gruppen oder Metall-OH-Gruppen unter Bildung eines anorganischen Netzwerkes bewirken. Hierfür geeignete Kondensationskatalysatoren sind z. B. Basen, aber auch Fluoridionen oder Alkoxide von rasch reagierenden Metallen wie z. B. Titanalkoholate, Zinnalkoholate oder Zirkonalkoholate. Bei Verwendung von Ausgangsverbindungen mit polymerisierbaren oder polykondensierbaren Gruppen wie z. B. Methacryloxygruppen oder Epoxidgruppen kann der Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsprozess durch Zugabe thermischer Initiatoren oder Radikalstarter initiiert werden.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel eignet sich zum Konsolidieren beliebiger anorganischer Feststoffe von Pulver-, Granulat-, Pellet-, Faser- oder ähnlicher partikulärer Form. Dabei kann sich z. B. um sub- $\mu\text{m}$  große Partikel handeln oder auch um Partikel im mm-Bereich und darüber. Andere einsetzbare Festkörper sind z. B. Mikrohohlglaskugeln oder Fasern wie sie z.B. zur Herstellung von Bremsbelägen angewandt werden. Es kommen sowohl natürliche Materialien, die z. B. mineralischer Natur sein können, als auch Metalle oder z. B. künstlich hergestellte Formkörper aus Feinstmetallpulvern, aus keramischen Pulvern, aus Glas oder aus Kombinationen von beiden wie z. B. Glaskeramik oder Cermets in Frage.

Eine besondere Art von konsolidierten Formkörpern sind die bei der Off-shore-Erdölförderung angewandten sogenannten „Proppants“, d.h. Pellets, die in Kanäle der ölführenden geologischen Formation eingebracht werden, um diese freizuhalten und die Förderleistung zu stabilisieren.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel kann mit Vorteil bei der Erdölförderung, insbesondere der Off-shore-Förderung, angewandt werden, indem man das Konsolidierungsmittel in die ölführende geologische Formation infiltriert oder injiziert und das Konsolidierungsmittel thermisch, durch Zufuhr von Kondensationskatalysatoren und/oder Polymerisationsinitiatoren härtet.

Das erfindungsgemäße Konsolidierungsmittel ermöglicht aufgrund seiner chemischen Konstitution eine schnelle und wirksame Verfestigung der ölführenden, meist sandhaltigen geologischen Formationen. In diesem Zusammenhang hat sich der Einsatz von Phenylsilanalkoxiden besonders bewährt. Dies beruht vermutlich darauf, dass diese Verbindungen aufgrund der sterischen Hinderung der Phenylgruppe und der elektronischen Effekte nicht rasch abreagierbare OH-Gruppen aufweisen, die sich besonders gut mit der Oberfläche von anorganischen Materialien verbinden. Weiter wurde gefunden, dass sich solche Systeme auch besonders gut für ölverschmutzte Partikel eignen, da das Konsolidierungsmittel die Ölschicht auf der anorganischen Oberfläche unterwandern und ablösen kann, wodurch Brückenbindungen zwischen benachbarten Granulatteilchen ermöglicht werden. Letzteres hat den zusätzlichen Effekt, dass solche Systeme auch dazu geeignet sind, Fette und Öle von anorganischen Oberflächen abzulösen und z. B. den Austrag solcher Substanzen aus den Zwickeln von Sandschüttungen oder auch geologischen Formationen zu verbessern. Es gelingt somit, Bindungsprozesse in ölhaltigen Sanden zu realisieren und solche Sande von Öl zu reinigen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

**Beispiel 1**

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung ölhaltiger Sande

13,75 g Methyltriethoxysilan (MTEOS) und 64,33 g Tetraethoxysilan (TEOS) werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Das aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung ölhaltiger Sande verwendet werden. Dazu wird beispielsweise 100 g Sand H33 mit 10 g einer Öl/Grundwasser (Gewichtsverhältnis 8:2) enthaltenden Mischung homogen vermischt, dem so vorbehandelten Sand werden anschließend 12 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen verteilt. Nach Abdampfen des Ethanols wird die erhaltende Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet. Die erhaltenden Formkörper zeigen Druckfestigkeiten im Bereich von 2,3 MPa sowie nach 4-stündiger Extraktion des Öls mit Toluol und Trocknung bei 120°C über Nacht eine Porosität zwischen 36 und 40%.

**Beispiel 2**

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung von Sand

13,75 g MTEOS und 64,33 g TEOS werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch

ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Dieses aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung von Sand verwendet werden. Dazu werden beispielsweise zu 100 g Sand 12 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen vermischt. Nach Abdampfen des Ethanol wird die erhaltene Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet.

### Beispiel 3

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung von Granulaten

13,75 g MTEOS und 64,33 g TEOS werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Dieses aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung von Granulat verwendet werden. Dazu werden zu 100 g Granulat 12 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen vermischt. Nach Abdampfen des Ethanol wird die erhaltene Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet.

**Beispiel 4**

Herstellung eines partikelfreien Konsolidierungsmittels zur Verfestigung von ölhaltigen Granulaten

13,75 g MTEOS und 64,33 g TEOS werden gemischt und unter starkem Rühren mit 22,15 g deionisiertem Wasser und 0,22 ml konzentrierter Salzsäure (37%) zur Reaktion gebracht. Nach dem Umschlagspunkt überschreitet das Reaktionsgemisch ein Temperaturmaximum von 73°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 58°C wird eine weitere Silanmischung bestehend aus 22,1 g Phenyltriethoxysilan, 49,1 g MTEOS und 19,1 g TEOS zu dem Ansatz gegeben und noch 5 Minuten weitergerührt. Nach Stehen über Nacht wird der Ansatz mit 0,25 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Vor der Verarbeitung werden dem Konsolidierungsmittel 5 Gew.% Wasser zur Aktivierung zugesetzt. Dieses aktivierte Konsolidierungsmittel kann zur Verfestigung von ölhaltigen Granulaten verwendet werden. Dazu werden 100 g des Granulats mit 10 g einer Öl/Grundwasser (Gewichtsverhältnis 8:2) enthaltenden Mischung homogen vermischt. Dem so vorbehandelten Granulat werden anschließend 15 g aktiviertes Konsolidierungsmittel zugesetzt und homogen verteilt. Nach Abdampfen des Ethanol wird die erhaltene Mischung in eine Form gepackt, an einer Presse verdichtet und bei 150°C über Nacht ausgehärtet.

**Beispiel 5**

Herstellung eines Beschichtungsmediums zur Veränderung des Benetzungsverhaltens von porösen Sandsteinen gegenüber Öl

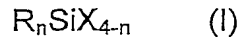
a) 236 g des Konsolidierungsmittelansatzes aus Beispiel 1 werden durch Zugabe von 5 Gew.% Wasser auf einen  $R_{OR}$ -Wert (Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Gruppe) von 0,6 eingestellt. Nach 5 min Rühren wird dem Ansatz 7,45 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) zugesetzt. Der Ansatz wird für weitere

30 Minuten gerührt und anschließend durch Zugabe von 0,31 ml einer ethanolischen (21 Gew.%) Na-Ethanolatlösung auf einen pH-Wert von ca. 3 eingestellt.

Zur Verwendung als benetzungsregulierendes Konsolidierungsmittel für poröse Sandsteine werden 100 g des Ansatzes mit 220 g Diethylenglycolmonoethylether verdünnt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Konsolidierungsmittel für Formkörper und geologische Formationen aus porösen oder partikulären Materialien, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von
  - (a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Gruppen oder Hydroxygruppen darstellen und n den Wert 1, 2 oder 3 hat; und gegebenenfalls

- (b) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



worin die Reste X die vorstehende Bedeutung haben.

2. Konsolidierungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend ein Hydrolysat oder Vorkondensat von (a1) einem Alkylsilan, (a2) einem Arylsilan und (b) einem Orthokieselsäureester.
3. Konsolidierungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrolysat oder Vorkondensat in Gegenwart einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (III)



hergestellt worden ist, worin M ein Metall der Hauptgruppen I bis VIII oder der Nebengruppen II bis VIII des Periodensystems der Elemente ist, X wie in Formel (I) definiert ist, wobei zwei Gruppen X durch eine Oxogruppe ersetzt sein können, und a der Wertigkeit des Elements entspricht.

4. Konsolidierungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Sol-Gel-Verfahren mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, hergestellt worden ist.
5. Konsolidierungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es vor der Anwendung durch Zusatz einer Wassermenge aktiviert worden ist.
6. Konsolidierungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als Lösung oder Emulsion vorliegt.
7. Verfahren zur Herstellung von konsolidierten Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem zu konsolidierenden porösen oder partikulären Material vermengt oder das zu konsolidierende Material mit dem Konsolidierungsmittel beschichtet und das Konsolidierungsmittel härtet.
8. Konsolidierte Formkörper, erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 7.
9. Verfahren zur Konsolidierung von porösen oder partikulären geologischen Formationen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Konsolidierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in die geologische Formation infiltriert oder injiziert und das Konsolidierungsmittel härtet.
10. Verfahren zur Konsolidierung von geologischen Formationen, dadurch gekennzeichnet, dass man in Kanäle innerhalb der geologischen Formation konsolidierte Formkörper nach Anspruch 8 einbringt.